

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



| | | |
|--|----|---|
| (51) 国際特許分類6 B32B 27/34, 27/40, 27/38 | A1 | (11) 国際公開番号 WO99/02341 |
| | | (43) 国際公開日 1999年1月21日(21.01.99) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP98/02973 | | (81) 指定国 AU, CA, CN, ID, KR, NZ, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (22) 国際出願日 1998年7月2日(02.07.98) | | |
| (30) 優先権データ 特願平9/195220 1997年7月7日(07.07.97) JP | | 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 興人(KOHJIN CO., LTD.)[JP/JP] 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 Tokyo, (JP) | | |
| (72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 清水慎智(SHIMIZU, Shinji)[JP/JP] 〒861-4303 熊本県下益城郡豊野村上郷3040 Kumamoto, (JP) 柳田将宏(YANAGIDA, Masahiro)[JP/JP] 〒866-0084 熊本県八代市植柳新町二丁目21-9 Kumamoto, (JP) 富永真紀雄(TOMINAGA, Makio)[JP/JP] 〒866-0881 熊本県八代市興国町1-3 Kumamoto, (JP) 一木 信(ICHIKI, Makoto)[JP/JP] 〒866-0883 熊本県八代市松江町72番地の7 Kumamoto, (JP) | | |

(54)Title: READILY BONDABLE POLYAMIDE FILM

(54)発明の名称 易接着性ポリアミドフィルム

(57) Abstract

A readily bondable polyamide film obtained by: coating an unstretched or uniaxially stretched polyamide film which has not undergone a heat treatment with a water-based coating material consisting mainly of (A) a water-compatible polyurethane resin containing a nonionic surfactant which is acetylene glycol in which each of the two adjacent carbon atoms bonded through a triple bond has hydroxyl and methyl as substituents and/or an ethylene oxide adduct thereof, (B) a water-soluble polyepoxy compound, and (C) fine particles having an average particle diameter of 0.001 to 1.0 μm (in an A/B/C weight ratio of (98-30)/(2-70)/(0.1-10) on a solid basis) in an amount of 0.005 to 0.030 g/m² in terms of solid content after stretching; stretching the coated film in at least one direction; and heating it. The film is excellent in blocking resistance and adhesion to printing inks, laminates, and other coating materials, and is suitable for use especially in packages sterilized by boiling or retort and packages of liquids.

(57)要約

未延伸又は一軸方向にのみ延伸され、熱処理されていないポリアミドフィルムに、(A) 三重結合の二つの隣接炭素原子にいずれも水酸基及びメチル基が置換されたアセチレングリコール及び/又はそのエチレンオキサイド付加物である非イオン系界面活性剤を含有した水系ポリウレタン樹脂、(B) 水溶性ポリエポキシ化合物及び(C) 平均粒子系が0.001~1.0 μm の微粒子(固体分重量比A/B/C = 98~30/2~70/0.1~1.0)を主成分とする水性塗工剤を、延伸後の塗工量が固体分で0.005~0.030 g/m²となるように塗工後、少なくとも一方向に延伸し、熱処理した、易接着性ポリアミドフィルムであり、耐ブロッキング性、印刷インキ・ラミネート・その他の塗工剤との接着性に優れ、特に、ボイル殺菌、レトルト殺菌及び水物包装用途に好適に用いられる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-----------|-----|----------------|----|------------|
| AL | アルバニア | FI | フィンランド | LK | スリ・ランカ | SI | スロヴェニア |
| AM | アルメニア | FR | フランス | LR | リベリア | SK | スロヴェニア |
| AT | オーストリア | GA | ガボン | LS | レソト | SL | シエラ・レオネ |
| AU | オーストラリア | GB | 英国 | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AZ | アゼルバイジャン | GD | グレナダ | LU | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | TD | チャード |
| BB | バルバドス | GH | ガーナ | MC | モナコ | TG | トゴ |
| BE | ベルギー | GM | ガンビア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BF | ブルガリア・ファン | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BG | ブルガリア | GW | ギニア・ビサオ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TR | トルコ |
| BJ | ベナン | GR | ギリシャ | ML | 共和国 | TT | トリニダッド・トバゴ |
| BR | ブラジル | HR | クロアチア | MN | マリ | UA | ウクライナ |
| BY | ベラルーシ | HU | ハンガリー | MR | モンゴル | UG | ウガンダ |
| CA | カナダ | ID | インドネシア | MW | モーリタニア | US | 米国 |
| CF | 中央アフリカ | IE | アイルランド | MX | モーリシャス | UZ | ウズベキスタン |
| CG | コンゴー | IL | イスラエル | NE | モラウイ | VN | ヴィエトナム |
| CH | スイス | IN | インド | NL | オランダ | YU | ユーゴースラビア |
| CI | コートジボアール | IS | アイスランド | NO | オランダ | ZW | ジンバブエ |
| CM | カメルーン | IT | イタリア | NZ | ノールウェー | | |
| CN | 中国 | JP | 日本 | PL | ニュージーランド | | |
| CU | キューバ | KE | ケニア | PT | ポーランド | | |
| CY | キプロス | KG | キルギスタン | RO | ポルトガル | | |
| CZ | チェコ | KP | 北朝鮮 | RU | ルーマニア | | |
| DE | ドイツ | KR | 韓国 | SDD | ロシア | | |
| DK | デンマーク | KZ | カザフスタン | SE | スードン | | |
| EE | エストニア | LC | セントルシア | SG | スウェーデン | | |
| ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | | | | |

明細書

易接着性ポリアミドフィルム

技術分野

本発明は易接着性フィルムに関する。更に詳しくは印刷インキ、他フィルムとのラミネート及びその他の塗工剤との接着性、特に湿潤下における接着性が改良され、ボイル殺菌、レトルト殺菌包装用途に適した易接着性ポリアミドフィルムに関する。

背景技術

ポリアミドフィルムは透明性、物理的強度、化学的安定性、機械適性及びガスバリアー性等に優れ、包装用途等に多用されている。しかしながらポリアミドフィルムは何の表面加工処理もなされずに使用されることは少なく、通常、印刷、金属蒸着、他フィルムとのラミネートあるいは塗工剤の塗工等複合化されて使用されている。従来より、接着性改良のためコロナ放電処理、低温プラズマ処理、火炎処理、クロム混酸処理等の表面処理が施されていた。

しかしながら、このような接着改良のための表面処理が施されても印刷インキ、金属蒸着、他フィルムとのラミネート及びその他の塗工剤との接着性、特に湿潤下の接着性は不十分なものであった。

例えば特開平1-244847号公報には、特定範囲の表面張力を持つ二軸延伸ポリアミドフィルム（以下BOPAと略す）表面に接着改質層を設け印刷インキ層あるいはシーラント層との接着力向上を図る方法が提案されており、接着改質層を設ける前のBOPAの表面張力が高いほど湿潤時接着力が小さくなるとされている。しかし、一般にBOPAは延伸後熱処理され結晶化度が高くなっているため、樹脂中で極性基（NH、CO、OH基）が分子相互間で水素結合し、接着改質層との接着性に大きく影響するフィルム表面のフリーの極性基が少なく、また表面張力も低くなっている。このため、熱処理後の結晶化度の高くなつたフィルムでは、接着改質層との充分な接着力は得られず、特に湿潤下では著しく接

着力が小さくなるという欠点を有している。またこの方式は延伸後に塗工するいわゆるオフライン方式であり、高コストでもある。

これら欠点を解決するため、本発明者らは、特定の水溶性（メタ）アクリル酸エステルと水溶性エポキシ化合物を主成分とする水溶性塗工剤をフィルムの片面に塗工すること等により、特に湿潤下での接着性を改善する方法（特許 2576886 号）、同塗工剤を塗工後延伸、熱処理したポリアミドフィルム表面（塗工面）に表面処理を施すことにより、印刷インキとの接着性が向上したポリアミドフィルムを提案した（特開平 8-258232 号公報）。

これらの提案により湿潤下での接着性は大きく改善されたが、ラミネートされた複合フィルムを製袋し、食品等を充填してボイル殺菌もしくはレトルト殺菌するような場合には、接着力、特にボイル、レトルト時の接着性が不十分である場合があった。

特公昭 57-26236 号公報には、ポリウレタン水分散溶液とノニオン系またはアニオン系界面活性剤からなる組成物を結晶配向前のポリエステルフィルムに塗工後延伸し、易接着ポリエステルフィルムを得る方法が提案されている。しかし、この方法では、塗工剤中に含まれる消泡剤、界面活性剤により、蒸着時の斑点、白化などの現象が生じるため、特公平 3-55302 には消泡剤、界面活性剤を用いない接着性の改善されたプラスチックフィルムが提案されている。

しかしながら、消泡剤、界面活性剤を用いない水系ポリウレタン樹脂を製造する際には、トラブルが生じやすい。つまり、水系ポリウレタン樹脂を溶剤中で重合し、最終的に有機溶剤を除去する場合に発生する泡は、空気に接している表面に薄い皮膜ができやすく、これは水に再溶解せずツツとなりやすい。また、輸送中、塗工剤調合、塗工工程においても、消泡剤、界面活性剤を含まないと水系ポリウレタンは空気が巻き込まれ、発泡しツツとなり、外観不良、印刷不良の原因となるという問題があった。

発明の開示

本発明者らは前記問題点を解決すべく銳意検討した結果、未延伸または一軸方向にのみ延伸され、熱処理されていないポリアミドフィルムに、特定の界面活性

剤を含んだ塗工剤を特定量塗工後、少なくとも1方向に延伸、熱処理することにより、塗工剤調合及び塗工工程においてトラブルなく塗工可能で、接着性、インキの印刷適性を向上し、フィルム原反の透明性、すべり性、耐ブロッキング性を低下させることなく印刷インキ、ラミネートフィルム及び塗工剤等との接着性、特にボイル時湿潤下での接着性を大巾に改良できることを見出し、本発明を完成するにいたった。

すなわち、本発明は、未延伸または一軸方向にのみ延伸され、熱処理されていないポリアミドフィルムに、下記A、B及びCの固形分重量比A／B／C = 9.8～3.0／2～7.0／0.1～1.0から成る組成物を主成分とする水性塗工剤を、延伸後の塗工量が固形分で、0.005～0.030 g/m²となるように塗工後、少なくとも1方向に延伸し、熱処理する易接着性ポリアミドフィルムを提供するものである。

A：三重結合の二つの隣接炭素原子にいずれも水酸基及びメチル基が置換されたアセチレングリコール及び／又はそのエチレンオキサイド付加物である非イオン系界面活性剤を含有した水系ポリウレタン樹脂

B：水溶性ポリエポキシ化合物

C：平均粒子径が0.001～1.0 μmの微粒子

本発明に用いる未延伸または一軸方向にのみ延伸され、熱処理されていないポリアミドフィルムは、一般に接着性に大きく影響するフィルム表面のフリーの極性基が多く、さらに塗工後、延伸、熱処理により多くの熱が加わり、ポリアミドフィルムと塗工層との接着力が強固になり、延伸熱処理後に塗工するオフラインコートと比べ、より接着力が強くなるという利点がある。

また、接着性、特に湿潤下における接着性を改良するために、フィルム表面の水滴接触角をコロナ放電処理等で45～60度の範囲に制御するのが有効であり、コロナ放電処理の強さは30 W·min/m²以下が適当である。

本発明に用いる水系ポリウレタン樹脂は、粒子径が小さく、安定性が良好な点から自己乳化型が好ましい。その粒子径は10～100 nm程度が良い。

本発明に用いる水系ポリウレタン樹脂はそのガラス転移点(T_g)が40°C～150°Cが望ましい。T_gが40°C未満のものは塗工後ロール状に巻き取る際ブ

ロッキングが発生し、密着の跡形が残り透明斑となり、更に激しい場合には巻き戻せず、無理に巻き戻すとフィルムが破断する。また、本発明はポリアミドフィルムに塗工後延伸するインライン塗工であるため、塗工後の乾燥温度及び延伸時にかかる温度より T_g が高すぎると、均一な塗膜を形成しにくい。これは連続した塗膜を形成する最低成膜温度 (MFT) が一般に T_g 付近にあるためであり、150 °C未満が好ましい。

一般に、本発明のポリアミドフィルムは、印刷、金属蒸着、他フィルムとラミネートされるため、塗膜表面の濡れ指数は 40 ~ 52 dyn/cm が好ましく、これにはポリウレタンを構成するポリオールはポリカーボネートが有効である。ポリカーボネートポリオールから得られたポリウレタン塗膜の濡れ指数は大きく、塗膜形成後にコロナ処理等で表面処理する必要はない。

本発明において、水系ポリウレタン樹脂には、三重結合の二つの隣接炭素原子にいずれも水酸基及びメチル基が置換されたアセチレングリコール及び／又はそのエチレンオキサイド付加物である非イオン系界面活性剤が添加される。かかる界面活性剤としては、例えば日信化学工業（株）製のサーフィノール 104、440 等を例示することができる。添加量は、水系ポリウレタン樹脂の固形分に対し 0.01 ~ 1.0 % であることが好ましい。

従来、塗工剤使用時の発泡と水の大きな表面張力によるフィルム等への均一な「濡れ」の困難さを解決するためには一般に 2 種類の界面活性剤（消泡剤、濡れ剤）を添加せねばならなかった。さらに多くの場合、消泡効果と濡れ効果は相反するため、一方を解決すれば、他方がかえって悪化するものであった。一般にシリコーン系消泡剤のような撥水性の強いものは消泡性は優れているが濡れ性が悪く、フィッシュアイを生ずる。本発明者らにより、両者を同時に満足するためには、三重結合の二つの隣接炭素原子にいずれも水酸基及びメチル基が置換されたアセチレングリコール及び／又はそのエチレンオキサイド付加物である非イオン系界面活性剤を使用する事が有効である事が見出された。この界面活性剤を添加することにより、フィルムへの濡れが良くなり、塗工量が少なくとも、均一の塗膜が得られるためコストダウンにもつながるのは勿論、消泡効果もあることから、塗工剤調製時及び塗工時の発泡によるトラブルも解消される。

本発明に用いるB:水溶性ポリエポキシ化合物は水への溶解性があり、2個以上のエポキシ基を有する化合物であり、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類1モルとエピクロルヒドリン2モルとのエーテル化によって得られるジエポキシ化合物、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類1モルとエピクロルヒドリン2モル以上とのエーテル化によって得られるポリエポキシ化合物、フタル酸テレフタル酸、シュウ酸、アジピン酸等のジカルボン酸類1モルとエピクロルヒドリン2モルとのエステル化によって得られるジエポキシ化合物等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

これらポリエポキシ化合物は水系ポリウレタン樹脂と架橋し、塗膜の耐水性、耐溶剤性を向上せしめ、更にはポリアミドフィルムとの接着性にも寄与する。

本発明において使用される微粒子は平均粒子径が0.001~1.0μmの微粒子が使用され、好ましくは真球状の微粒子が用いられる。真球状微粒子とはその電子顕微鏡写真に於いて短径/長径が0.90以上であることを言う。微粒子が真球状の場合耐ブロッキング性、すべり性への効果がすぐれ、また、透明性の低下が少ないため好ましい。また、平均粒子径が0.001μm未満だと耐ブロッキング性、すべり性に効果がない。平均粒子径が1.0μmを超えると印刷適性が低下する。特に写真版印刷の場合、ハイライト部分でのインキ抜けが発生する。微粒子は無機系でも有機系でも良いが、製造工程中に変形して効果を失わない耐熱性が必要である。

これらの微粒子は、耐ブロッキング剤、及び巻き取り、印刷、ラミネート、塗工等の後加工工程での適度のすべり性を付与するすべり剤の機能を有する。好ましい微粒子として、例えば、日産化学工業(株)製のコロイダルシリカ"スノーテックス"ST-C(平均粒径0.010~0.020μm)、ST-XS(平均粒径0.004~0.006μm)等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

本発明において、界面活性剤を含んだ水系ポリウレタン樹脂（A）と、水溶性ポリエポキシ化合物（B）との配合比率A／Bの重量比は、固形分で98／2～30／70である。A／Bの比率が98／2より大きいと架橋密度が減少し、耐水性、耐溶剤性、接着性が劣る。逆にA／Bの比率が30／70より小さくなると熟成中のプロッキングが問題点として残る。

また、微粒子（C）の配合量は、界面活性剤を含んだ水系ポリウレタン樹脂（A）及び水溶性ポリエポキシ化合物（B）の合計量（A+B）との比率としてC／（A+B）は0.1／100～10／100である。この比率が0.1／100より小さくして耐プロッキング性、すべり性に効果が不十分であり、逆に、10／100より大きくしても効果は変わらず経済的に不利である。

界面活性剤を含んだ水系ポリウレタン樹脂、水溶性ポリエポキシ化合物及び微粒子を主成分とした水性塗工剤の塗工量は延伸後乾燥重量で0.005～0.030g/m²、好ましくは0.010～0.025g/m²であることが望ましい。0.005g/m²未満であると均一な塗膜が得られず耐水性、接着性が不十分である。逆に0.030g/m²以上塗工するとコート面／非コート面がプロッキングしやすくなる。また性能の向上も認められず、コストアップとなり好ましくない。

ポリアミドフィルム上に塗工するコーティングヘッドは既知のものが使用でき、例えば、グラビアコーティング、スクウェイズコーティング、マイヤーバーコーティング、キスコーティング、リバースロールコーティング等が挙げられる。

本発明に用いる水系ポリウレタン樹脂の発泡を防ぐために、あるいは塗工剤のフィルムへの濡れを良くするためにアルコールを添加しても良い。但し過剰な添加は水系ポリウレタン樹脂のゲル化を起こすため、予め試験を行い添加量を決定することが必要である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

なお、本実施例中の評価方法は次のとおりである。

1. Tg

測定装置：（株）岩本製作所製 動的粘弹性測定装置 VES-F3

2. ぬれ指数

JIS K 6768によるコート面のぬれ指数。

3. 耐ブロッキング性

塗工サンプルを塗工面-非塗工面が向かい合うように重ね合わせて40°Cで48時間25mm×25mmの面積に荷重10kgを加える。室温に冷却後、引張試験機により、100mm/minの速度でせん断剥離しその最高強度を読んだ。

4. 印刷適性

ザーンカップ#3で粘度20秒に調整した東洋インキ製造（株）製グラビア印刷用インキ”NEW LP スーパー”R162 紅を用い、コンベンショナル法で製版した175線5μm、15μm、22μm、36μmの深さを持つグラビアシリンダーにて塗工面に印刷し、インキ抜け（ピンホール）の程度を次のように評価した。

1級：全くインキ抜け（ピンホール）はない。

2級：5μmの部分に一部インキ抜けがある。

3級：15μmの部分に一部インキ抜けがある。

4級：22μmの部分に一部インキ抜けがある。

5級：36μmの部分に一部インキ抜けがある。

5. ラミネート強度

試験面（無地部及び印刷部）と厚さ40μmのLLDPE（コーポレートエラスHタイプ）のコロナ放電処理面とを、大日精化（株）製のドライラミネート用接着剤E-285B/C-75Nを固形分換算で3.5g/m²塗工してドライラミネートした後40°Cで48時間熟成した。15mmの巾にサンプリングした後、引張試験機により100mm/minの速度で剥離し剥離進行時の値を読んだ。ボイル後湿潤時は剥離口に水を付けながら測定した。

6. ヒートシール強度

ラミネート強度と同様にしてラミネートサンプルを作り、LLDPE面同士でヒートシールサンプルを作る。15mmの巾にサンプリングした後、引張試験

機により、300 mm/minの速度で剥離しその最高強度を読んだ。ボイル後湿润時はシール部に水を付けながら測定した。

比較例 1

相対粘度3.5の6ナイロン樹脂をリングダイより溶融押出し、内外水冷マンドレルで冷却して厚さ150 μmのチューブ状フィルムを得た。該チューブフィルムを低速ニップロールと高速ニップロールの速度差及びその間に存在する空気圧によりMDとTDに同時に二軸延伸した。その後チューブを折り畳んでテンターオープンにて210°Cで10秒間熱処理し、厚さ15 μmのフィルムを得、その両耳を切除して平面フィルムとし、片面にコロナ放電処理をして、2本のロールに巻き取った。

このコロナ放電処理面のラミネート強度及びヒートシール強度を測定した。表2の結果に示した様に、得られたフィルムの接着強度はインライン塗工フィルムと比べ、かなり劣るものであった。

比較例 2、3

相対粘度3.5の6ナイロン樹脂をリングダイより溶融押出し、内外水冷マンドレルで冷却して厚さ150 μmのチューブ状フィルムを得た。チューブ状フィルムの外面に、武田薬品工業(株)製の自己乳化型ポリウレタン樹脂"タケラック" XW-74-X39 (Tg 110°C) にナガセ化成工業(株)製の水溶性ポリエポキシ化合物"デナコール" EX-521 (ポリグリセロールポリグリシルエーテル) 及び、日産化学工業(株)製のコロイダルシリカ"スノーテックス" ST-C (平均粒径10~20 nm) を70/30/5の配合比で加え、水で希釈して調製した水性塗工剤をディップコーテーで延伸後の塗工量が0.01、0.02 g/m² となるようにインラインで塗工し乾燥した。該チューブフィルムを低速ニップロールと高速ニップロールの速度差及びその間に存在する空気圧によりMDとTDに同時に二軸延伸した。その後チューブを折り畳んでテンターオープンにて210°Cで10秒間熱処理し、厚さ15 μmのフィルムを得、その両耳を切除して平面フィルムとし、2本のロールに巻き取った。

得られたフィルムの特性を評価した。表1、表2の結果に示した様に、印刷適性、接着強度共に劣るものであった。

実施例 1、2

比較例 2、3 に使用した水性塗工剤に日信化学工業（株）製の”サーフィノール 440”を XW-74-X39 の固形分に対し 0.1% 添加したこと以外は比較例 2、3 と同様にして得られたフィルムの特性を評価した。表 1 に示した様に、印刷適性、耐プロッキング性に優れていた。また、表 2 に示したように優れた接着強度を示した。

比較例 4

比較例 3 に使用した水性塗工剤にシリコーン系消泡剤東芝シリコーン（株）製の T S A 772 を XW-74-X39 の固形分に対し 0.1% 添加したこと以外は比較例 3 と同様にして得られたフィルムの特性を評価した。得られたフィルムの濡れ指数もやや低く、印刷適性が劣っていた。また、接着強度も実施例 1、2 より劣っていた。

比較例 5

比較例 3 に使用した水性塗工剤に花王（株）製のエマルゲン 911（非イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）を XW-74-X39 の固形分に対し 0.1% 添加したこと以外は比較例 3 と同様にして得られたフィルムの特性を評価した。得られたフィルムは塗工剤コート時に生じた塗工剤の発泡により、部分的なはじきがあり、濡れ指数がやや低く、印刷適性も劣っていた。また、接着強度も実施例 1、2 より劣っていた。

比較例 6

実施例 1 に使用した水系塗工剤の塗工量を変えたこと以外は実施例 1 と同様にして得られたフィルムの特性を評価した。塗工量が少ないため均一な塗膜が得られておらず、実施例 1、2 より接着強度が劣っていた。さらに濡れ指数もやや低く、印刷適性も劣っていた。

比較例 7

実施例 2 に使用した微粒子を配合しないこと以外は実施例 2 と同様にしてフィルムの特性を評価した。表 1 の結果に示したように、耐プロッキング性が劣っており、印刷適性もやや劣った。

比較例 8

実施例 1 に使用した水系塗工剤の塗工量を変えたこと以外は実施例 1 と同様にして得られたフィルムの特性を評価した。得られたフィルムの接着強度、印刷適性は良好であるが、耐ブロッキング性が実施例 1、2 より劣るものであった。

産業上の利用可能性

以上説明してきた通り、本発明の易接着性ポリアミドフィルムは、耐ブロッキング性、印刷インキ・ラミネート・その他の塗工剤との接着性に優れており、さらに、インライン塗工のため安価であるとともに水系塗工剤を使用するため安全であり、また消泡効果のある界面活性剤の添加により塗工工程でのトラブルがなく均一な膜ができ、少量の塗工剤で容易に接着力が優れたフィルムが得られるため、特に、ボイル殺菌、レトルト殺菌及び水物包装用途に最適である。

表 1

| | 界面活性剤 添加量 (%) | 塗工量 (g / m ²) | 塗工面 濡れ指数 (dyn/cm) | 耐ブロック ング性 (Kg / 625mm ²) | 印刷 適性 |
|-------|---------------------|------------------------------|-------------------------|--|----------|
| 比較例 1 | — | — | 5 4 *1 | — | 1 級 |
| 比較例 2 | な し | 0. 0 1 | 4 6 | 2. 5 | 2 級 |
| 比較例 3 | な し | 0. 0 2 | 4 6 | 2. 4 | 2 級 |
| 実施例 1 | S-440*2 0. 1 | 0. 0 1 | 4 6 | 2. 4 | 1 級 |
| 実施例 2 | S-440 0. 1 | 0. 0 2 | 4 6 | 2. 5 | 1 級 |
| 比較例 4 | TSA772 0. 1 | 0. 0 2 | 4 3 | 2. 4 | 2 級 |
| 比較例 5 | E-911*3 0. 1 | 0. 0 2 | 4 4 | 2. 4 | 3 級 |
| 比較例 6 | S-440 0. 1 | 0. 0 0 1 | 4 1 | 2. 0 | 3 級 |
| 比較例 7 | S-440 0. 1 | 0. 0 2 | 4 6 | 5. 8 | 2 級 |
| 比較例 8 | S-440 0. 1 | 0. 0 5 | 4 6 | 4. 0 | 1 級 |

*1: コロナ処理面の濡れ指数 *2: サーフィノール 440

*3: エマルゲン 911

表 2

| | ラミネート強度 (g / 15mm幅) | | | ヒートシール強度 (Kg / 15mm幅) | | |
|-------|------------------------|-----------|----------|--------------------------|-----------|-----|
| | 常態時 | ボイル後湿潤時*4 | | 常態時 | ボイル後湿潤時*4 | |
| | | 無地部 | 印刷部 | | 無地部 | 印刷部 |
| 比較例 1 | 780 | 180 | 210 | 5.7 | 4.1 | 3.3 |
| 比較例 2 | 900 | 200 | 200 | 5.7 | 4.3 | 3.8 |
| 比較例 3 | 970 | 240 | 230 | 5.9 | 4.5 | 3.9 |
| 実施例 1 | 1200 | Ny キレ*5 | I / I *6 | 6.2 | 5.0 | 4.4 |
| 実施例 2 | 1200 | Ny キレ*5 | I / I *6 | 6.3 | 5.2 | 4.5 |
| 比較例 4 | 940 | 200 | 190 | 6.1 | 4.2 | 3.8 |
| 比較例 5 | 950 | 200 | 200 | 6.2 | 4.0 | 3.9 |
| 比較例 6 | 970 | 150 | 200 | 5.9 | 4.0 | 3.5 |
| 比較例 7 | 1200 | Ny キレ*5 | I / I *6 | 6.3 | 5.2 | 4.5 |
| 比較例 8 | 1030 | Ny キレ*5 | I / I *6 | 6.4 | 5.2 | 4.5 |

*4: ボイル処理条件は 100°C、30 分

*5: ナイロンフィルムの切れ (ピーク値は 450 g / 15mm 幅程度)

*6: インキ部の凝集破壊 (ピーク値は 420 g / 15mm 幅程度)

請 求 の 範 囲

1. 未延伸または一軸方向にのみ延伸され、熱処理されていないポリアミドフィルムに、下記A、B及びCの固形分重量比A／B／C = 9.8～30／2～70／0.1～10から成る組成物を主成分とする水性塗工剤を、延伸後の塗工量が固形分で、0.005～0.030 g／m²となるように塗工後、少なくとも1方向に延伸し、熱処理したことを特徴とする易接着性ポリアミドフィルム。

A：三重結合の二つの隣接炭素原子にいずれも水酸基及びメチル基が置換されたアセチレングリコール及び／又はそのエチレンオキサイド付加物である非イオン系界面活性剤を含有した水系ポリウレタン樹脂

B：水溶性ポリエポキシ化合物

C：平均粒子径が0.001～1.0 μmの微粒子

2. 界面活性剤の含有量が、水系ポリウレタン樹脂の固形分に対し0.01～1.0%である請求項1記載の易接着性ポリアミドフィルム。

3. 塗工量が0.010～0.025 g／m²である請求項1～2記載の易接着性ポリアミドフィルム。

4. 請求項1、2及び3記載の易接着性ポリアミドフィルムの易接着コート面と他の層を積層したことを特徴とする複合フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B32B27/34, B32B27/40, B32B27/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B32B27/34, B32B27/40, B32B27/38, C08J7/04, C09D175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 61-287742, A (Teijin Ltd.), 18 December, 1986 (18. 12. 86) (Family: none) | 1-4 |
| A | JP, 8-258232, A (Kohjin Co., Ltd.), 8 October, 1996 (08. 10. 96) (Family: none) | 1-4 |
| A | JP, 9-123369, A (Toyobo Co., Ltd.), 13 May, 1997 (13. 05. 97) (Family: none) | 1-4 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
|---|--|

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search 6 October, 1998 (06. 10. 98) | Date of mailing of the international search report 20 October, 1998 (20. 10. 98) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1° B32B27/34, B32B27/40, B32B27/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1° B32B27/34, B32B27/40, B32B27/38, C08J7/04,
C09D175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案登録公報 1996-1998年
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP, 61-287742, A (帝人株式会社), 18. 12月. 1986 (18. 12. 86), (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | JP, 8-258232, A (株式会社興人), 08. 10月. 1 996 (08. 10. 96), (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | JP, 9-123369, A (東洋紡績株式会社), 13. 5月. 1997 (13. 05. 97), (ファミリーなし) | 1-4 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも
の

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 10. 98

国際調査報告の発送日

20.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4F 9161



電話番号 03-3581-1101 内線 3430

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



| | | |
|--|----|---|
| (51) 国際特許分類6 B32B 27/34, 27/40, 27/38 | A1 | (11) 国際公開番号 WO99/02341 |
| | | (43) 国際公開日 1999年1月21日(21.01.99) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP98/02973 | | (81) 指定国 AU, CA, CN, ID, KR, NZ, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (22) 国際出願日 1998年7月2日(02.07.98) | | 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (30) 優先権データ 特願平9/195220 1997年7月7日(07.07.97) JP | | |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 興人(KOHJIN CO., LTD.)[JP/JP] 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 Tokyo, (JP) | | |
| (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 清水慎智(SHIMIZU, Shinji)[JP/JP] 〒861-4303 熊本県下益城郡豊野村上郷3040 Kumamoto, (JP) 柳田将宏(YANAGIDA, Masahiro)[JP/JP] 〒866-0084 熊本県八代市植柳新町二丁目21-9 Kumamoto, (JP) 富永真紀雄(TOMINAGA, Makio)[JP/JP] 〒866-0881 熊本県八代市興国町1-3 Kumamoto, (JP) 一木 信(ICHIKI, Makoto)[JP/JP] 〒866-0883 熊本県八代市松江町72番地の7 Kumamoto, (JP) | | |

(54)Title: READILY BONDABLE POLYAMIDE FILM

(54)発明の名称 易接着性ポリアミドフィルム

(57) Abstract

A readily bondable polyamide film obtained by: coating an unstretched or uniaxially stretched polyamide film which has not undergone a heat treatment with a water-based coating material consisting mainly of (A) a water-compatible polyurethane resin containing a nonionic surfactant which is acetylene glycol in which each of the two adjacent carbon atoms bonded through a triple bond has hydroxyl and methyl as substituents and/or an ethylene oxide adduct thereof, (B) a water-soluble polyepoxy compound, and (C) fine particles having an average particle diameter of 0.001 to 1.0 μm (in an A/B/C weight ratio of (98-30)/(2-70)/(0.1-10) on a solid basis) in an amount of 0.005 to 0.030 g/m² in terms of solid content after stretching; stretching the coated film in at least one direction; and heating it. The film is excellent in blocking resistance and adhesion to printing inks, laminates, and other coating materials, and is suitable for use especially in packages sterilized by boiling or retort and packages of liquids.

371P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' B32B27/34, B32B27/40, B32B27/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' B32B27/34, B32B27/40, B32B27/38, C08J7/04, C09D175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 61-287742, A (Teijin Ltd.), 18 December, 1986 (18. 12. 86) (Family: none) | 1-4 |
| A | JP, 8-258232, A (Kohjin Co., Ltd.), 8 October, 1996 (08. 10. 96) (Family: none) | 1-4 |
| A | JP, 9-123369, A (Toyobo Co., Ltd.), 13 May, 1997 (13. 05. 97) (Family: none) | 1-4 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| • Special categories of cited documents: | |
| •A• document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | •T• later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| •E• earlier document but published on or after the international filing date | •X• document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| •L• document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | •Y• document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| •O• document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | •&• document member of the same patent family |
| •P• document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search 6 October, 1998 (06. 10. 98) | Date of mailing of the international search report 20 October, 1998 (20. 10. 98) |
|---|---|

| | |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |



| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
|---|---|----------------------------------|--|
| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6) |
| A | US 4 880 867 A (GOBEL ARMIN ET AL) 14 November 1989 (1989-11-14) * claim 1 * * column 5, line 41 - line 47 * * examples 4,5 * ---- | 1 | B32B27/34 B32B27/40 B32B27/38 C08J7/04 C09D175/04 //C08L77:00 |
| A | US 5 210 154 A (HILLE HANS-DIETER ET AL) 11 May 1993 (1993-05-11) * claim 1 * ----- | 1 | |
| | | | TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6) |
| | | | C08J C09D B32B |
| 2 | | | The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search. |
| Place of search | | Date of completion of the search | Examiner |
| THE HAGUE | | 12 October 2000 | Hillebrand, G |
| CATEGORY OF CITED DOCUMENTS | | | |
| X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document | | | |
| T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document | | | |

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 98 92 9795

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

12-10-2000

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|--|--|
| US 4880867 | A | 14-11-1989 | | DE 3628125 A AU 600509 B AU 7724087 A DE 3782375 A EP 0256540 A JP 63051476 A ZA 8706118 A | | 03-03-1988 16-08-1990 25-02-1988 03-12-1992 24-02-1988 04-03-1988 27-04-1988 |
| US 5210154 | A | 11-05-1993 | | DE 3813866 A AT 110094 T BR 8907394 A CA 1336302 A DE 58908202 D WO 8910387 A EP 0339433 A EP 0413704 A ES 2061764 T JP 6049846 B JP 3502708 T | | 02-11-1989 15-09-1994 23-04-1991 11-07-1995 22-09-1994 02-11-1989 02-11-1989 27-02-1991 16-12-1994 29-06-1994 20-06-1991 |

特許協力条約

PCT

E P

US

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

| | | |
|-----------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 1998-0925 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JP98/02973 | 国際出願日 (日.月.年) 02.07.98 | 優先日 (日.月.年) 07.07.97 |
| 出願人(氏名又は名称) 株式会社 興人 | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT18条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 請求の範囲の一部の調査ができない (第I欄参照)。
2. 発明の単一性が欠如している (第II欄参照)。
3. この国際出願は、ヌクレオチド及び/又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。
 - この国際出願と共に提出されたもの
 - 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの
 - しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない
 - この国際調査機関が書換えたもの
4. 発明の名称は 出願人が提出したものを承認する。
 次に示すように国際調査機関が作成した。
5. 要約は 出願人が提出したものを承認する。
 第III欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT規則38.2(b)) の規定により
国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの
国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、
第_____図とする。 出願人が示したとおりである. なし
 出願人は図を示さなかった。
 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1° B32B27/34, B32B27/40, B32B27/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1° B32B27/34, B32B27/40, B32B27/38, C08J7/04,
C09D175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案登録公報 1996-1998年
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP, 61-287742, A (帝人株式会社), 18. 12月. 1986 (18. 12. 86), (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | JP, 8-258232, A (株式会社興人), 08. 10月. 1 996 (08. 10. 96), (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | JP, 9-123369, A (東洋紡績株式会社), 13. 5月. 1997 (13. 05. 97), (ファミリーなし) | 1-4 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 10. 98

国際調査報告の発送日

20.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4F 9161



電話番号 03-3581-1101 内線 3430

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No. PCT/JP98/02973

International Filing Date July 2, 1998

Japanese Patent Office
Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum)

Box No. I TITLE OF INVENTION
EASILY ADHESIVE POLYAMIDE FILM

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Kohjin Co., Ltd.

1-21, Nihonbashi Muromachi 4-chome, Chuo-ku,
Tokyo 103-0022, Japan

This person is also inventor.

Telephone No.
03-3242-3070

Faximile No.
03-3242-3017

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:
Japan

State (that is, country) of residence:
Japan

This person is applicant for the purposes of: all designated States all designated States except the United States of America the United States of America only the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Shimizu Shinji

3040, Kamigou, Toyono-mura, Shimomashiki-gun,
Kumamoto 861-4303, Japan

This person is:

applicant only

applicant and inventor

inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of: all designated States all designated States except the United States of America the United States of America only the States indicated in the Supplemental Box

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE: OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

agent

common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Telephone No.

Faximile No.

Teleprinter No.

Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Form PCT/RO/101 (first sheet) (July 1998)

See Notes to the request form

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Yanagida Masahiro

21-9, Uyanagishin-machi, Yatsushiro-shi,
Kumamoto 866-0084, Japan

This person is:

applicant only
 applicant and inventor
 inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Japan

State (that is, country) of residence:

Japan

This person is applicant
for the purposes of: all designated
States all designated States except
the United States of America the United States
of America only the States indicated in
the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Tominaga Makio

1-3, Koukoku-machi, Yatsushiro-shi,
Kumamoto 866-0881, Japan

This person is:

applicant only
 applicant and inventor
 inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Japan

State (that is, country) of residence:

Japan

This person is applicant
for the purposes of: all designated
States all designated States except
the United States of America the United States
of America only the States indicated in
the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Ichiki Makoto

72-7, Matsue-machi, Yatsushiro-shi,
Kumamoto 866-0883, Japan

This person is:

applicant only
 applicant and inventor
 inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Japan

State (that is, country) of residence:

Japan

This person is applicant
for the purposes of: all designated
States all designated States except
the United States of America the United States
of America only the States indicated in
the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

applicant only
 applicant and inventor
 inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant
for the purposes of: all designated
States all designated States except
the United States of America the United States
of America only the States indicated in
the Supplemental Box Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

Box No. V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT

EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT

EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT

OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TC Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

| | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input type="checkbox"/> LT Lithuania |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australia | <input type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria | <input type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> PL Poland |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> DE Germany | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> ES Spain | <input type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GW Guinea-Bissau | <input type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesia | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> JP Japan | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia | |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

.....

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM

 Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

| Filing date of earlier application (day/month/year) | Number of earlier application | Where earlier application is: | | |
|---|-----------------------------------|----------------------------------|--|--|
| | | national application: country | regional application: regional Office | international application: receiving Office |
| item (1) 07/07/97 | Patent Application 9-195220 | Japan | | |
| item (2) | | | | |
| item (3) | | | | |

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s):

* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA)
(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA / JP

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)

Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains the following number of sheets:

request : 4

description (excluding sequence listing part) : 12

claims : 1

abstract : 1

drawings :

sequence listing part of description :

Total number of sheets : 18

This international application is accompanied by the item(s) marked below:

1. fee calculation sheet
2. separate signed power of attorney
3. copy of general power of attorney; reference number, if any
4. statement explaining lack of signature
5. priority document(s) identified in Box No. VI as item(s)
6. translation of international application into (language)
7. separate indications concerning deposited microorganism or other biological material
8. nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form
9. other (specify):

Figure of the drawings which should accompany the abstract:

Language of filing of the international application:

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

Kohjin Co., Ltd.

Shimizu Shinji

Yanagida Masahiro

Tominaga Makio

Ichiki Makoto

1. Date of actual receipt of the purported international application:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP

For receiving Office use only

2. Drawings:

received:

not received:

6. Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

For International Bureau use only